

2185-0621P

J.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kazumasa UEDA et al.

Conf.:

Appl. No.:

10/034,185

Group: UNASSIGNED

Filed:

February 28, 2002 Examiner: UNASSIGNED

For:

METAL POLISH COMFOSITION AND POLISHING

METHOD

LETTEF

Assistant Commissioner for Patents Washington, DC 20231

March 13, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

Country	Application No.	Filed		
JAPA:1	2001-057925	March 2, 2001		
JAPA!!	2001-203980	July 10, 2001		
JAPAN	2001-234645	August 2. 2001		

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment cr credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIECH, LLP

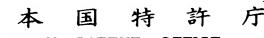
Raymond C. Stewart, #21,066

P.D. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

(703) 205-8000

Attachment



JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

MAR 1 3 2002

2001年 3月 2日

出願番号

Application Number:

特願2001-057925

[ST.10/C]:

[JP2001-057925]

出 願 人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社

Maria

2002年 2月19日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2001-057925

【書類名】

特許願

【整理番号】

P152602

【提出日】

平成13年 3月 2日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

C09K 3/14

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

【氏名】

上田 和正

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

【氏名】

松見 泰夫

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

21,000円

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 研磨剤及び研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

キレート樹脂粒子、無機粒子及び水を含有してなることを特徴とする研磨剤。

【請求項2】

キレート樹脂粒子が、酸素原子、窒素原子、イオウ原子およびリン原子からな る群から選ばれた少なくとも1種を含む官能基を有する請求項1記載の研磨剤。

【請求項3】

キレート樹脂粒子が、アミノカルボン酸、アミノホスホン酸およびイミノ二酢 酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する請求項1または2記 載の研磨剤。

【請求項4】

キレート樹脂粒子が、平均粒径が1.0μm以下のキレート樹脂粒子である請 求項1~3のいずれかに記載の研磨剤。

【請求項5】

無機粒子が、コロイダルシリカである請求項1~4のいずれかに記載の研磨剤

【請求項6】

キレート樹脂粒子の平均粒子径をA、無機粒子の平均粒子径をBとした時、そ の平均粒子径の比(A/B)が30以上である請求項1~5のいずれかに記載の 研磨剤。

【請求項7】

キレート樹脂粒子のゼータ電位と無機粒子のゼータ電位が同符号である請求項 1~6のいずれかに記載の研磨剤。

【請求項8】

金属膜研磨用である請求項1~7のいずれかに記載の研磨剤。

【請求項9】

半導体デバイス製造時の金属膜研磨用である請求項1~8のいずれかに記載の

研磨剤。

【請求項10】

金属が、タンタルを含有する金属材料である請求項8または9記載の研磨剤。

【請求項11】

金属が、金属タンタル又は窒化タンタルである請求項8~10のいずれかに記載の研磨剤。

【請求項12】

請求項1~11のいずれかに記載の研磨剤を用いる研磨方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、研磨剤及び該研磨剤を用いた研磨方法に関する。更に詳しくは、本発明は、半導体デバイス製造時に金属膜を速い速度で研磨し得る研磨剤、及び該研磨剤を用いた研磨方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術の研究開発が行なわれている。これらの中で、研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術である、化学的機械研磨方法(ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する)は、多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線の形成、埋め込み素子分離などに重要な技術であるため、種々の検討がなされている。

[0003]

例えば、特開平7-86216号公報には、有機樹脂からなる粒子を研磨粒子として用いたスラリーが開示されている。しかしながら、有機樹脂からなる粒子を水中に分散させただけのスラリーでは、硬度が低いため研磨速度が遅いという問題があった。

[0004]

また、特開2000-269170号公報には、重合体粒子と無機粒子を含む

研磨剤であって、重合体粒子のゼータ電位と無機粒子のゼータ電位が逆符号であることを特徴とする研磨剤が開示されている。しかしながら、該研磨剤を用いて 研磨を行なったところ、満足な研磨速度が得られなかった。

[0005]

さらに、特開2001-15462号公報には、研磨力のある無機物質と、研磨力が無機物質よりも弱い有機物質との複合体からなる研磨剤が開示されている。 しかし、該研磨剤は、低荷重領域での研磨を抑制するものであり、研磨速度が十分でないという問題があった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、半導体デバイス製造時に金属膜を速い速度で 研磨することができる研磨剤、及び該研磨剤を用いた研磨方法を提供することに ある。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題がない研磨剤を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、キレート樹脂粒子と無機粒子とを含有してなる研磨剤が、半導体デバイス 製造時に金属膜の研磨に用いた場合、速い速度で該金属膜を研磨することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、キレート樹脂粒子、無機粒子及び水を含有してなることを特徴とする研磨剤に係るものである。

また、本発明は、該研磨剤を用いる研磨方法に係るものである。

[0008]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の研磨剤は、キレート樹脂粒子、無機粒子及び水を含有してなる。

[0009]

キレート樹脂粒子は、金属と錯体を形成する配位原子を複数個有する多座配位 子を表面に持つものである。一般的に、2つ以上の配位原子を持つ多座配位子が 金属イオンに結合すると、キレート環を形成し、単座配位子が配位した錯体より も安定度が大きくなる性質を有するため、研磨対象金属イオンを捕捉する能力が 大きくなり好適である。

キレート樹脂粒子が有する官能基としては、酸素原子、窒素原子、イオウ原子 およびリン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む官能基が挙げられ る。

[0010]

該官能基としては、例えば、アミノカルボン酸、アミノホスホン酸およびイミノ 二酢酸などが挙げられるが、金属イオンを捕捉する能力の観点から、イミノ二酢 酸が好ましい。

[0011]

キレート樹脂粒子の官能基は、樹脂の粒子表面に存在することが好ましいが、 粒子表面に存在しなくとも、研磨時の応力等で粒子が破砕したり、コーティング 膜が剥がれるなどして金属を捕捉する官能基が表面に露出し被研磨金属と接触し 得るものであれば、同様の効果が得られるので、好ましく使用される。

[0012]

キレート樹脂粒子は、公知の方法により製造することができる。例えば、目的とする官能基を有するモノマーを重合させる方法、重合したポリマー粒子の有する官能基を目的とする官能基に化学変換させるなどの方法により製造することができる。

[0013]

キレート樹脂粒子は、平均粒径が1.0μm以下の粒子であることが好ましい。 該粒子の平均粒径が1.0μm以下では、研磨表面の加工精度がさらに向上する。 該粒子の平均粒径が1.0μmを超えると、研磨表面にスクラッチが発生する傾向があり、半導体デバイスの信頼性が低下する傾向がある。

本発明において、平均粒径とは、動的光散乱法により測定した平均粒径(平均 二次粒径)をいう。

[0014]

平均粒径が1.0μm以下のキレート樹脂粒子は、重合により直接、製造する

こともできるが、平均粒径が1.0μmよりも大きい重合体粒子を湿式粉砕することによっても得ることができる。

該湿式粉砕には、例えば、振動ミル、ボールミル等の公知の粉砕装置を用いることができる。粉砕装置等からの金属汚染を避ける等のため、接液部にジルコニアやポリマーを用いることが好ましい。また必要に応じて、湿式の重力沈降、遠心沈降、フィルタリング等の操作により、粗大粒子を分級し、所望の粒度に整粒して用いてもよい。

[0015]

また、湿式粉砕を行う前に乾式粉砕により粗砕処理を行うことは、湿式粉砕時における粉砕効率を上げられるために好適である。乾式粉砕の方法としては、例えば、ジョークラッシャー、ジャイレトリクラッシャー、ロールクラッシャー、エッジランナー、ハンマークラッシャー、ボールミル、ジョットミル、ディスククラッシャー等の公知の粉砕装置を用いることができる。粉砕装置等からの金属汚染を避ける等のため、接触部にジルコニアやポリマーを用いることが好ましい。また必要に応じて、乾式の風力分級等の装置により、粗大粒子を分級し、所望の粒度に整粒して用いてもよい。

[0016]

次に、本発明の無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、アルミノシリケート、酸化セリウム、二酸化マンガン、ジルコニアなどの金属酸化物からなる無機粒子が挙げられる。これらの無機粒子は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの無機粒子の中で、硬度が他の無機粒子より柔らかくて金属膜にスクラッチを発生させ難く、かつ水に対して比重が近いため、沈降し難いという観点からシリカ粒子が好ましく、安価で、かつ粒子の形状が球形に近いために、スクラッチを発生させ難いという観点からコロイダルシリカがより好ましい。

[0017]

キレート樹脂粒子の平均粒子径をA、無機粒子の平均粒子径をBとした時、平均粒子径の比(A/B)が30以上であることが好ましい。平均粒子径の比(A/B)が30未満の場合、研磨速度が低下する傾向がある。

[0018]

キレート樹脂粒子と無機粒子の濃度は、無機粒子の重量%濃度が、キレート樹脂粒子の重量%濃度と等しいか、それ以下の濃度であることが好ましく、無機粒子の重量%濃度が、キレート樹脂粒子の重量%濃度と等しいことが、金属膜やバリアメタルを半導体デバイス製造時に速い速度で研磨できるといった観点からより好ましい。無機粒子の濃度がキレート樹脂粒子の濃度より高い場合は、研磨後の金属膜表面にスクラッチが発生し、信頼性の高い半導体デバイスの製造が困難になる場合がある。

[0019]

本発明の研磨剤におけるキレート樹脂粒子の濃度は1~15重量%が好ましく、 無機粒子の濃度は、キレート樹脂粒子の濃度と同じであるか、その濃度以下が好 ましく、同じ濃度であることがより好ましい。キレート樹脂粒子の濃度が1重量 %未満では、十分な研磨速度を持つことができなくなる場合があり、一方、キレ ート樹脂粒子の濃度が15重量%を超えると、更なる研磨性能が望めず、研磨剤 としての製造コストだけが増大する場合がある。

[0020]

本発明の研磨剤におけるキレート樹脂粒子のゼータ電位と無機粒子のゼータ電位とは同符号であることが好ましく、いずれも負のゼータ電位を有することがより好ましい。キレート樹脂粒子のゼータ電位と無機粒子のゼータ電位とが逆符号である場合、十分な研磨速度を持つことができなくなる場合がある。なお、ゼータ電位は、レーザードップラー法ゼータ電位測定装置(Coulter社製、品名「Coulter DELSA 440SX」)により測定した。

[0021]

本発明の研磨剤は、酸性からアルカリ性までの幅広いpH範囲で使用することが可能であり、被研磨対象膜の種類によって、スクラッチやディッシングなどを発生させないようなpH調整剤、界面活性剤、腐食防止剤などを添加して使用することも可能である。

[0022]

p H調整剤としては、公知の酸やアルカリを用いることができるが、金属イオン

を含まない、硝酸、燐酸、硫酸、水酸化アンモニウム、アミン等の酸やアルカリ を使用することが好ましい。

[0023]

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性系が使用でき、2種類以上を組み合わせて使用することもできる。

[0024]

腐食防止剤としては、公知の腐食防止剤を用いることができるが、ベンゾトリア ゾールやベンゾトリアゾール誘導体を使用することが好ましい。研磨剤中の腐食 防止剤の濃度は、該研磨剤に対して約0.01~0.2重量%の範囲であること が好ましい。

[0025]

本発明の研磨剤は、酸化剤を配合することにより、さらに研磨速度を向上させることができる。

酸化剤としては、例えば、過酸化水素、沃素酸、沃素酸塩などの公知の酸化剤が挙げられ、これらの中で、過酸化水素が好ましい。

[0026]

酸化剤の含有量は、通常、該研磨剤に対して、約0.1~15重量%である。該酸化剤の濃度が0.1重量%未満の場合には、研磨速度を向上させる効果が発現しにくい場合があり、他方15重量%を超えても、濃度に見合った研磨速度の向上は認められない場合がある。

また、該酸化剤の添加の時期は、酸化剤の変質等が無ければ特に制限は受けないが、経時変化によりその効果が低下する場合があるので、研磨直前に添加することが好ましい。

[0027]

本発明の研磨剤は、キレート樹脂粒子と無機粒子とを、同時に水に分散させることにより調製することができる。

また、キレート樹脂粒子を水に分散させたスラリーに無機粒子を添加混合することにより、逆に、無機粒子を水に分散させたスラリーにキレート樹脂粒子を添加 混合することにより調製することもできる。 さらに、キレート樹脂粒子を水に分散させたスラリーと、無機粒子を水に分散させたスラリーとを混合させることにより調製することもできる。

スラリーにする分散方法としては公知の方法、例えば、ホモジナイザー、超音波 、湿式媒体ミル等による分散方法などが適用できる。

[0028]

本発明の研磨剤は、半導体デバイス製造時の金属膜研磨用途に好適に使用される

被研磨対象金属膜としては、純アルミニウム(A1)膜、アルミニウムーシリカー銅(A1SiCu)合金、アルミニウムー銅(A1Cu)合金などのアルミニウムを主成分とする合金からなる膜、純銅(Cu)膜、タングステン膜、チタン膜、チタン窒化膜、タンタル膜、窒化タンタル膜などがあげられ、好ましくは、タンタルを含有する金属膜、より好ましくは、タンタル膜や窒化タンタル膜があげられる。

[0029]

本発明の研磨方法は、金属を化学的機械研磨により研磨する方法であって、研磨剤として前記の本発明の半導体デバイス製造用研磨剤を用いることを特徴とする

[0030]

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

[0031]

なお、スラリー中の粒子の平均粒径は、マイクロトラックUPA粒度分析計(日機装株式会社製)により累積50%径を測定して、これを平均粒径とした。

また、研磨速度は、スパッタリングで成膜したタンタル膜が付いたウェハーを 下記条件で研磨することにより測定した。

[研磨条件]

研磨機:MECAPOL E-460 (PRESI社)

パッド:ポリウレタンタイプ

回転定盤の回転数:60rpm

ウェハー保持台の回転数:60rpm

研磨圧力: 200g/cm²

研磨剤流量:100ml/分

研磨時間:1分

[0032]

実施例1

(キレート樹脂スラリーの調製)

イミノ二酢酸基を官能基として有するキレート樹脂(商品名:スミキレート MC-700、住友化学工業社製)3 kgをハンマーミル(回転数14000 rpm、スクリーン径φ1.0mm)で乾式粉砕を行った。平均粒径は126μmであった。得られた粉砕品を再度ハンマーミル(回転数14000 rpm、スクリーン径φ0.3mm)で乾式粉砕を行った。平均粒径は91μmであった。得られた粉砕品300gに純水310gを加え、5mmφのジルコニアボールを用いて回転数70 rpm、処理時間30時間の条件でボールミル処理を行った。得られたスラリー中の樹脂粒子の平均粒子径は0.344μmであった。

[0033]

このようにして得られた樹脂粒子スラリーを 0. 0 1 規定の塩化カリウム水の緩衝液に分散させ、この水分散体の p H を塩酸又は水酸化カリウムによって p H 約 2~1 1 に調整し、各 p H におけるゼータ電位をレーザードップラー法ゼータ電位測定装置 (Coulter社製、品名「Coulter DELSA 440SX」)により測定した。また、以下の実施例において使用する無機粒子スラリー及び塩化ビニルラテックススラリーを 0. 0 1 規定の塩化カリウム水の緩衝液に分散させ、同様にしてそれぞれのゼータ電位を測定した。結果を表 1 および図 1 に示す。

[0034]

【表1】

キレート樹脂		塩化ビニルラテックス		コロイダルシリカA		コロイダルシリカB	
		779					
рН	ζ電位(mV)	pН	ζ電位(mV)	рН	ζ 電位(mV)	pН	ζ電位(mV)
2. 9	-44.5	2. 9	10.9	3.3	-32. 4	2. 9	-35. 9
4. 3	-44. 1	4. 0	12. 3	4. 0	-35. 6	3. 5	-38. 3
6. 3	-39. 3	5. 2	-8. 0	5. 7	-40. 9	6. 1	-44. 9
9. 1	-33.0	8. 5	-63. 0	7. 9	-42. 2	8.8	-62. 7
10. 3	-40. 2	10.0	-62. 5	10.0	-48. 5	10. 2	-63. 9

[0035]

(研磨剤の調製)得られた樹脂粒子スラリーと、無機粒子としてのコロイダルシリカA(平均粒子径0.010 μ m)、酸化剤としての過酸化水素を表2の組成となるように調製した後、硝酸を用いてpHを4とし、研磨剤を得た。研磨結果は表2に示す。

図 1 の p H と ゼータ電位との相関を表わすグラフから読み取った p H 4 における キレート樹脂粒子のゼータ電位は約 -4 4 m V、コロイダルシリカAのゼータ電位は-3 5. 6 m V と同符号であった。

[0036]

比較例1及び2

上記樹脂粒子スラリーの調製で得られた樹脂粒子単独の研磨剤を比較例1、上記コロイダルシリカA(平均粒子径0.010μm)単独の研磨剤を比較例2とし、各々表2の組成となるように調製した後、硝酸を用いてpHを4とし、研磨剤を得た。研磨結果は表2に示す。

[0037]

比較例3及び4

イミノ二酢酸基を官能基として有するキレート樹脂を解砕した樹脂粒子スラリーに代えて、塩化ビニルラテックススラリー(平均粒子径 0.3 4 9 μm)を用い、塩化ビニルラテックス単独の研磨剤を比較例 3、上記コロイダルシリカAとの混合系の研磨剤を比較例 4 とし、表 2 の組成となるように調製した後、硝酸を用いて p H を 4 とし、研磨剤を得た。研磨結果は表 2 に示す。

図1のp Hとゼータ電位との相関を表わすグラフから読み取ったp H 4 における塩化ビニルラテックスのゼータ電位は+12.3mV、コロイダルシリカAのゼータ電位は-35.6mVと逆符号であった。

[0038]

実施例2

上記実施例 1 で得られた樹脂粒子スラリーと、無機粒子としてのコロイダルシリカB(平均粒子径 0.122μ m)、酸化剤としての過酸化水素を表 2 の組成となるように調製した後、硝酸を用いて p Hを 4 とし、研磨剤を得た。研磨結果は表 2 に示す。

図1のpHとゼータ電位との相関を表わすグラフから読み取ったpH4における キレート樹脂粒子のゼータ電位は約-44mV、コロイダルシリカBのゼータ電 位は約-40mVと同符号であった。

[0039]

比較例5

上記コロイダルシリカB(平均粒子径 0. 1 2 2 μm)単独の研磨剤を比較例 5 とし、表 2 の組成となるように調製した後、硝酸を用いて p H を 4 とし、研磨 剤を得た。研磨結果は表 2 に示す。

[0040]

【表2】

	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	実施例	比較例
	1	1	2	3	4	2	5
スラリー組成							
(重量%)							
樹脂粒子	5. 0	10. 0		10.0	5. 0	5. 0	
無機粒子	5. 0		10.0		5. 0	5. 0	10. 0
酸化剤	1. 5	1. 5	1. 5	1.5	1. 5	1.5	1.5
研磨速度							
(A/分)	724	37	214	6	212	350	230

[0041]

表2の結果より、キレート樹脂粒子と無機粒子を混合した研磨剤による研磨では、タンタル膜を高速に研磨することができた。また、研磨後の表面にスクラッチは観察されなかった。一方、キレート樹脂粒子単独の研磨剤及び無機粒子単独の研磨剤では、タンタル膜の研磨速度は低かった。また、キレート樹脂以外の樹脂粒子と無機粒子を混合した研磨剤による研磨でもタンタルの研磨速度は低かった

[0042]

【発明の効果】

本発明の研磨剤を使用することにより、半導体デバイス製造時に被研磨体である金属膜を速い速度で研磨することが可能となる。

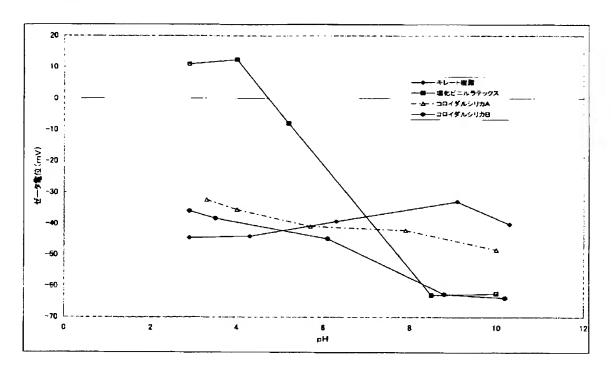
【図面の簡単な説明】

【図1】 pHとゼータ電位との関係を示す図である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】

半導体デバイス製造時に金属膜を速い速度で研磨することができる研磨剤、及び 該研磨剤を用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】

キレート樹脂粒子、無機粒子及び水を含有してなることを特徴とする研磨剤、及び該研磨剤を用いた研磨方法。

【選択図】

なし

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社